

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022012 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/06, 7/48, C08F 2/10, 2/20, 2/20, 226/10, 226/06, 226/04, 220/34, 220/60, 8/44

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009596

(22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 2003 (29.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 41 296 4. September 2002 (04.09.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GAUWEILER, Werner [DE/DE]; Paul-Münch-Str.7, 67363 Lusstadt (DE). WEGMANN, Ludger [DE/DE]; Hohenzollernstr.74, 67063 Ludwigshafen (DE). LEDUC, Marc [CA/DE]; Muehlturmstr.50, 67346 Speyer (DE). CHRIS-STOFFELS, Lysander [NL/DE]; Chenover Str.2, 67117 Limburgerhof (DE). GOTSCHE, Michael [DE/DE]; Käfertaler Str. 65, 68167 Mannheim (DE). WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelungenstr. 5, 69469 Weinheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/022012 A1

(54) Title: USE OF CROSS-LINKED CATIONIC POLYMERS IN COSMETICS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON VERNETZTEN KATIONISCHEN POLYMERISATEN IN DER KOSMETIK

(57) Abstract: The invention relates to the use of a cationically cross-linked polymer in cosmetics. Said polymer can be produced by means of radical polymerisation in the presence of salts and protective colloids.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung eines kationischen vernetzten Polymerisats, das herstellbar ist durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von Salzen und von Schutzkolloiden in der Kosmetik.

Verwendung von vernetzten kationischen Polymerisaten in der Kosmetik

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässriger Dispersionen vernetzter kationischer wasserlöslicher oder wasserquellbarer Polymerisate auf Basis 10 vom monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein quaterniertes oder quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, durch radikalische Polymerisation in einer wässrigen Salzlösung in Gegenwart eines Schutzkolloids und deren Verwendung in haar- kosmetischen Formulierungen.

15

Kationische Polymere werden als Konditioniermittel in kosmetischen Formulierungen eingesetzt. Anforderungen an Haarkonditioniermittel sind z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen wie auch im trockenen Haar, 20 gute Entwirrung beim ersten Durchkämmen (engl. "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Außerdem verhindern kationische Polymere die elektrostatische Aufladung des Haares.

25 In Shampoos werden vor allem kationische Zellulose-Derivate (Polyquaternium-10) oder Guar-Gum Derivate eingesetzt. Allerdings beobachtet man bei diesen Verbindungen einen build-up Effekt, d.h. das Haar wird bei mehrfacher Anwendung mit dem Conditioner belegt und fühlt sich beschwert an.

30

Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische Polymere eingesetzt. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formulierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirk- 35 same Aktivkomponenten enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur Erreichung einer homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

Zum Beispiel finden Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallyl- ammoniumchlorid (Polyquaternium 7) Verwendung. Diese haben allerdings den Nachteil hoher Restmonomerengehalte, da Acrylamid und Dimethyldiallylammnoniumchlorid ungünstige Copolymerisations- parameter aufweisen.

Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Ver- 45 besserungsbedarf bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der Ver-

besserungsbedarf besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen.

Weiterhin besteht Bedarf nach Polymeren, die als Konditioniermittel für kosmetische Zubereitungen geeignet sind und die mit einem hohen Feststoffgehalt hergestellt werden können. Von besonderem Interesse sind Polymere, die einen hohen Feststoffgehalt haben, eine geringe Viskosität aufweisen unter gleichzeitigem Erhalt der anwendungstechnischen Eigenschaften (wie beispielsweise Kämmbarkeit).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein kationisches Konditioniermittel für kosmetische Zubereitungen, insbesondere Shampoos, zu finden, welche die genannten Nachteile nicht aufweist.

Weitere quaternisierte Polymere und ihre Verwendung als Konditioniermittel in Haarpflegeformulierungen sind bekannt.

So wird z.B. in der EP-A-0 246 580 die Verwendung von unvernetzten Homo- und Copolymeren von 3-Methyl-1-vinylimidazolium-chloriden in kosmetischen Mitteln beschrieben. Die EP-A-0 544 158 und US-A-4,859,756 beanspruchen die Verwendung von unvernetzten Homo- und Copolymeren von chloridfreien, quaternisierten N-Vinylimidazolen in kosmetischen Zubereitungen. Aus der EP-A-0 715 843 ist die Verwendung von unvernetzten Copolymeren aus einem quaternisierten N-Vinylimidazol, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon sowie optional einem weiteren Comonomer in kosmetischen Zubereitungen bekannt.

Die DE-A-31 06 974 beschreibt ein Haarbehandlungsmittel vom Vorshampooertyp, das unvernetzte Homo- und Copolymeren quaternisierter Diallylammoniumverbindungen enthält. Die DE-A-28 21 239 (US-A-4,348,380) beschreibt Copolymeren von quaternisierten Di-allylammoniumverbindungen in haarkosmetischen Zubereitungen. Die US-A-5,275,809, EP-A-0 522 755, EP-A-0 521 665 und EP-A-0 521 666 offenbaren Copolymeren mit Dimethyldiallylammoniumchlorid für die Verwendung in Shampoos. In keiner der vorstehend genannten Schriften ist ein vernetztes Polymer beschrieben.

Weiterhin werden auch vernetzte kationische Copolymeren und deren Verwendung als wasserlösliche und wasserunlösliche Zusätze in verschiedensten Bereichen beschrieben.

5 Die US-A-4,806,345 beschreibt vernetzte kationische Verdicker für kosmetische Formulierungen aus quaterniertem Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylamid.

Die WO 93/25595 beschreibt vernetzte kationische Copolymeren auf 10 Basis quaternisierter Dialkylaminoalkylacrylate oder Dialkylaminoalkylacrylamiden. Als Anwendung wird der Einsatz dieser vernetzten Copolymeren als Verdicker in kosmetischen Zubereitungen vorgeschlagen.

15 Die DE-A-32 09 224 beschreibt die Herstellung von vernetzten Polymerisaten auf Basis N-Vinylpyrrolidon und (quaternisiertem) N-Vinylimidazol. Diese Polymerisate werden für die Verwendung als Adsorbentien und Ionenaustauscher beansprucht.

20 Vernetzte, agglomerierte Vinylimidazol-Copolymerisate werden in der WO 96/26229 als Farbstoffübertragungsinhibitoren genannt. Sie sind hochvernetzt, wasserunlöslich, wenig quellbar und daher nicht geeignet für kosmetische Formulierungen.

25 Die WO 96/37525 beschreibt die Herstellung von vernetzten Copolymeren aus u.a. N-Vinylpyrrolidon und quaternisierten Vinylimidazolen in Gegenwart von Polymerisationsreglern und ihre Verwendung insbesondere in Waschmitteln.

30 Aus der US-A-4,058,491 sind vernetzte kationische Hydrogele aus N-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon und einem quaternisierten basischen Acrylat sowie weiteren Comonomeren bekannt. Diese Gele werden zur Komplexierung und kontrollierten Freisetzung anionischer Wirksubstanzen vorgeschlagen.

35 Die DE-A-42 13 971 beschreibt Copolymerisate aus einer ungesättigten Carbonsäure, quaternisiertem Vinylimidazol und optional weiteren Monomeren und einem Vernetzer. Die Polymere werden als Verdickungs- und Dispergiermittel vorgeschlagen.

40 Die Anwendung von Copolymeren mit einem Aminoalkyl(meth)acrylat in der Kosmetik ist in der EP-A-0 671 157 beschrieben. Die dort erwähnten Polymere werden aber ausschließlich für die gemeinsame Anwendung mit Festiger- oder Conditionerpolymeren verwendet.

Die WO 97/35544 beschreibt die Verwendung von vernetzten kationischen Polymeren mit Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten bzw. -(meth)acryl-amiden in Shampoozusammensetzungen.

5 Die EP-A-0 893 117 und EP 1064924 beschreibt die Verwendung von hochmolekularen vernetzten kationischen Polymeren als Lösungspolymerisate. Diese weisen eine gute konditionierende Wirkung in Shampoos aus.

10 Die DE-A-197 31 907 beschreibt die Verwendung von vernetzten kationischen Copolymeren, die N-Vinylimidazole enthalten, in haarkosmetischen Formulierungen.

Nachteil dieser obengenannten Erfindungen ist, dass die Herstellung dieser Polymerisate als Lösungen bei sehr niedrigem Feststoffgehalt erfolgt, weil anders die Viskositäten dieser Lösungen zu hoch sind. Zusätzlicher Nachteil ist die Erzeugung eines relativ großen Anteils von ungelösten Gelpartikeln. Dies führt zu einer Vielzahl von anwendungstechnischen Nachteilen, wie 20 beispielsweise längere Polymerisationszeiten, lange Filtrations- und Abfüllzeiten. Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes ergeben sich hohe Kosten bei der Herstellung (Kesselkapazitäten) sowie hohe Transportkosten.

Die Gelpartikel erzeugen anwendungstechnische Nachteile. Eine unerwünschte Struktur in dem Fließverhalten der Shampooformulierung kann beobachtet werden.

Eine alternative Möglichkeit ist die Benutzung eines Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher oder wasserquellbarer Polymerer 30 in einer W/O-Emulsion. Diese wird beansprucht in EP-A-0 126 528 und ist dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Monomere in Anwesenheit von Emulgatoren unter Zusatz eines speziellen Dispergiersystems, bestehend aus Alkanolen, polymerisiert werden. Es werden u.a. auch kationische Comonomere eingesetzt. Als Öl- 35 phase dienen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. höhere aliphatische Ester. Für Kosmetikanwendungen sind die Polymerisate nicht vorgesehen.

Die Herstellung solcher Polymerisate erfolgt nach dem Stand 40 der Technik durch radikalische Homo- oder Copolymerisation in entweder homogener oder heterogener Phase. Die homogene Lösungspolymerisation führt jedoch bereits bei niedrigen Polymerkonzentrationen zu hohen Viskositäten, was aufgrund von schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten zu hohen Produktionskosten 45 führt. Durch Polymerisation in heterogener Phase, wie z.B. der Polymerisation in W/O-Emulsion in einem organischen Lösungsmittel, können höhere Feststoffgehalte erhalten werden, jedoch

mit dem Nachteil, dass ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, was aus ökologischen und toxikologischen Gründen für kosmetische Zubereitungen unerwünscht ist. Die Nachteile einer Polymerisation in heterogener Phase mit organischem Lösungsmittel können durch Herstellung von wässrigen Dispersionen von wasserlöslichen Polymerisaten umgangen werden.

Einen Überblick zu wässrigen Dispersionen kationischer Polymere geben beispielsweise WO 98/14405 und WO 98/31748.

10

In vielen Ausführungsformen werden Salze benutzt, um die gebildeten Polymere auszufällen (WO 98/14490). Das gefällte Polymer wird anschließend stabilisiert mit einem geeigneten Schutzkolloid. Ohne das entsprechende Schutzkolloid neigen die gefällten Polymere dazu, zusammenzukleben und eine schwer handhabbare Masse zu bilden. Idealerweise sollte das Endprodukt eine wässrige Dispersion eines wasserlöslichen oder wasserquellbaren kationischen Polymerisats sein, das trotz hohem Feststoffgehalt eine niedrige Viskosität aufweist.

20

In WO 99/46207 wird beispielsweise die Herstellung einer wässrigen Dispersion eines hochmolekularen kationischen Polymers beschrieben. Salze oder Kombinationen von Salzen werden ebenso wie kationische Schutzkolloide benutzt.

25

Wasser-in-Wasser Emulsionen kationischer Acrylate und Acrylamide in Gegenwart von Salzen werden in EP 637 581 beschrieben. Hierbei werden kationische Homopolymere oder Copolymere aus kationischen und neutralen Monomeren als Schutzkolloide benutzt.

30

WO 98/14490 beschreibt kationische Polymere oder Copolymere aus kationischen und neutralen Monomeren oder Copolymere aus neutralen und anionischen Monomeren zur Erhöhung der Stabilität von Emulsionen.

35

WO 98/31748 beschreibt die Herstellung von wässrigen Dispersionen unvernetzter kationischer wasserlöslicher Copolymere auf Basis von Dimethylaminoethylmethacrylamid (DMAEMA) und Diallydimethylammoniumchlorid (DADMAC) und neutralen Monomeren wie Acrylamid.

40 Zur Stabilisierung werden Polyethylenglykol und Polyamine eingesetzt.

In WO 98/14405 werden Suspensionen von unvernetzten wasserlöslichen Copolymeren durch Polymerisation von kationischen 45 Methacrylamiden und hydrophoben Monomeren unter Verwendung von kationischen Polymeren als Schutzkolloid beschrieben.

Weitere unvernetzte wässrige Dispersionen kationischer Polymerisate sind in DE 198 51 024 A 1 und in WO 97/30094 beschrieben.

5 WO 99/46207 beschreibt die Herstellung wässriger Dispersionen unvernetzter hochmolekularer amphoterer Polymerisate, die durch Copolymerisation von anionischen und kationischen Monomeren in Gegenwart von kationischen oder anionischen Schutzkolloiden durchgeführt werden. In allen genannten Beispielen wurden die
10 Polymerisationen in Gegenwart von Salzen durchgeführt.

US 6,019,904 beschreibt ein Verfahren zum "De-inking" von Papier unter Verwendung eines kationischen Polymers, das in Gegenwart von Salz und einem Schutzkolloid ("dispersant") hergestellt wird.

15 WO 02/34796 beschreibt ein Herstellverfahren für wässrige Dispersionen von Polymerisaten in Gegenwart von Schutzkolloiden und einem oder mehreren Salzen, wobei die Salzzugabe in mehreren Portionen während der Polymerisation zugegeben wird.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Polymerisationsverfahren mit verbesserten Raum-Zeit-Ausbeuten zur Herstellung von vernetzten kationischen Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht zur Verfügung zu stellen. Weiterhin war es Aufgabe der
25 vorliegenden Erfindung, die Anteile der Gelpartikel zu erniedrigen, um damit eine ungewünschte Struktur in der kosmetischen Formulierung zu beseitigen.

Die damit herstellbaren wässrigen Dispersionen besitzen bei hohem
30 Feststoffgehalt noch gut handhabbare Viskositäten, sind frei von Gelpartikeln und sind daher hervorragend für haarkosmetische Anwendungen, beispielsweise als Conditioner, geeignet.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen vernetzten Polymerisate sind erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

a) 1 bis 99,9 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenge wenigstens
40 eines kationischen oder kationogenen vinylgruppenhaltigen Monomers ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylimidazole, Diallylamine, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide und Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylate,

b) 0 bis 99 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens eines von
 (a) verschiedenen neutralen oder basischen wasserlöslichen Monomers,
 5
 c) 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens einer ungesättigten Säure oder eines ungesättigten Anhydrids,
 10 d) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von (a), (b) oder (c) verschiedenen radikalisch copolymerisierbaren Monomers, und
 15 e) 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

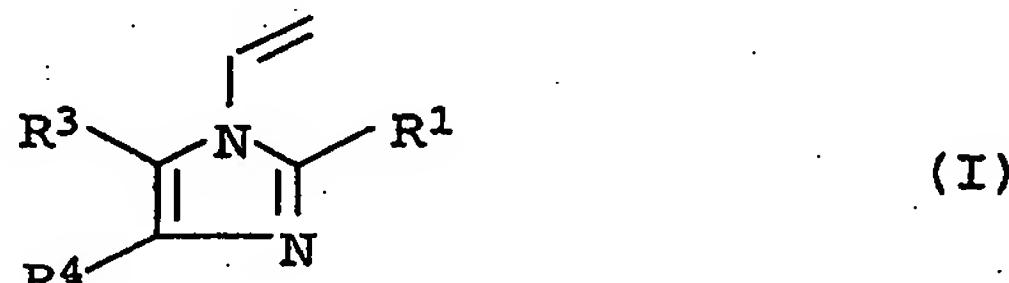
wobei die Mengen a) bis e) so gewählt werden, dass das entstehende Polymerisat ggf. nach Quaternisierung oder Protonierung
 20 eine positive Gesamtladung besitzt,

in Wasser in Gegenwart von

f) 1 bis 100 Gew.-% der Sättigungsmenge im Reaktionsmedium eines oder mehrerer organischer oder anorganischer Salze, und
 25 g) 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion wenigstens eines wasserlöslichen Schutzkolloids mit einer zu a) bis e) unterschiedlichen Zusammensetzung, und
 30 anschließende zumindest teilweise Quaternisierung für den Fall, dass das Monomer (a) nicht quaternisiert ist.

Geeignete Monomere (a1) sind ausgewählt aus einer der folgenden 35 Gruppen:

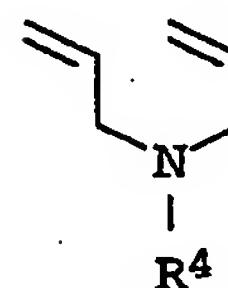
- N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I)



45 worin R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl- oder Phenyl stehen, bevorzugt 2-Methyl-N-vinylimidazol oder N-Vinylimidazol

- N,N-Diallylamine der allgemeinen Formel (II),

5

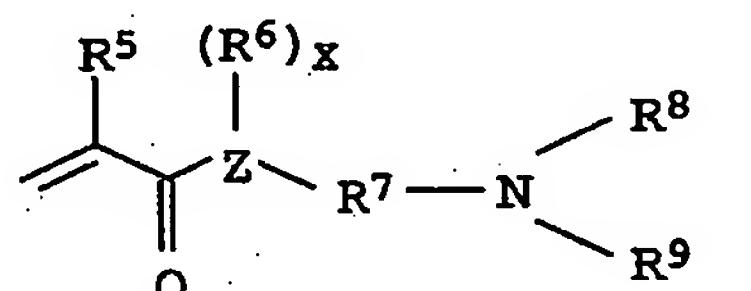


(II)

worin R⁴ für einen C₁-C₂₄-Alkylrest steht, bevorzugt N,N-Diallyl-N-methylamin

- N,N-Diallylaminoalkylderivate der Acryl- oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel (III)

15



(III)

worin R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen, Z ein Stickstoffatom mit x = 0 bedeutet, R⁷ für einen linearen oder verzweigten C₁-C₂₄-Alkylenrest steht, und R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für einen C₁-C₂₄-Alkylenrest stehen.

25

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1

30

R ¹	R ²	R ³
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H
H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

40

45

Me = Methyl

Ph = Phenyl

Weitere brauchbare Monomere der Formel (I) sind die Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Analoga der in Tabelle 1 aufgelisteten Methylsubstituierten 1-Vinylimidazole.

5 Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind Diallylamine, worin R⁴ für Methyl, Ethyl, iso- oder n-Propyl, iso-, n- oder tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl steht. Beispiele für längerkettige Reste R⁴ sind Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Pentadecyl, Octadecyl und Icosayl.

10

Geeignete Monomere der allgemeinen Formel (III) sind beispielsweise N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylamino-methyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl-15 (meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)-propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)-octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)-20 dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid oder N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid, oder deren Gemische.

Bevorzugte Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammoniumchlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, die wahlweise durch Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

30 Besonders bevorzugte Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat und Dimethyldiallyl-amoniumchlorid, ganz besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

Es können auch Gemische der Monomeren (a) eingesetzt werden.

35

Die Monomere (a) werden für die erfindungsgemäße Anwendung in Mengen von 1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-% eingesetzt. Die Gew.-% Menge bezieht sich auf die zur Herstellung des Polymeri-40 sats verwendete Gesamtmonomerenge a) bis e).

Die Monomere (a) können entweder in quaternierter Form als Monomere eingesetzt werden oder nicht-quaterniert polymerisiert werden, wobei man im letzteren Fall das erhaltene Copolymer ent-45 weder quaterniert oder protoniert. Für den Fall, dass die Monomeren in quaternierter Form eingesetzt werden, kann man sie entweder als getrocknete Substanz oder in Form konzentrierter

Lösungen in für die Monomeren geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton oder Elektrolytlösungen einsetzen.

5 Zur Protonierung eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie HCl, H₂SO₄, sowie Monocarbonsäuren z.B. Ameisensäure und Essigsäure, Dicarbonsäuren und mehrfunktionelle Carbonsäuren, z.B. Oxalsäure und Zitronensäure sowie alle anderen protonenabgebenden Verbindungen und Substanzen, die in der Lage sind, das entsprechende Stickstoffatom zu protonieren. Insbesondere eignen sich wasserlösliche Säuren zur Protonierung.

Die Protonierung des Polymers kann entweder im Anschluss an die Polymerisation erfolgen oder bei der Formulierung der 15 kosmetischen Zubereitung, bei der in der Regel ein physiologisch verträglicher pH-Wert eingestellt wird.

Unter Protonierung ist zu verstehen, dass mindestens ein Teil der protonierbaren Gruppen des Polymers, bevorzugt 20 bis 100 %, 20 protoniert wird, so dass eine kationische Gesamtladung des Polymers resultiert.

Zur Quaternisierung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (III) eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 25 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen 30 Monomere der allgemeinen Formeln (I) bis (III) kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden.

35 Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polymeren mit einem der genannten Quaternisierungsmittel kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen.

Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Als Monomere der Gruppe (b) werden solche Verbindungen bevorzugt, die sich bei einer Temperatur von 25°C in Wasser zu mehr als 5 Gew.-% lösen. Falls sie polymere Monomere der Gruppe (b) enthalten, so können sie in Mengen bis zu 98,98 Gew.-% vorhanden 45 sein.

11

sein. Besonders bevorzugt sind sie in Mengen von 22 bis 97,98 Gew.-%, insbesondere 45 bis 85 Gew.-%, enthalten.

Geeignete von (a) verschiedene wasserlösliche Monomere (b) sind
5 N-Vinylactame, z.B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und
N-Vinylcaprolactam, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid,
N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid,
N-Methylolmethacrylamid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol,
Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat und
10 Hydroxypropyl(meth)acrylate, oder Alkylethylenglykol(meth)-
acrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykoleinheiten im Molekül.

Besonders bevorzugt werden als Monomere (b) N-Vinylactame eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

15

Die Monomere (b) werden für die erfindungsgemäße Anwendung in Mengen von 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% eingesetzt. Die Gew.-% Menge bezieht sich auf die zur Herstellung des Polymerisats verwendete
20 Gesamtmonomerenmenge a) bis e).

Als von Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere (c) eignen sich C₁-C₄₀-Alkylester der (Meth)acrylsäure, wobei die Ester abgeleitet werden von linearen, verzweigtkettigen oder carbocyclischen Alkoholen, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, oder Ester von alkoxylierten Fettalkoholen, z.B. C₁-C₄₀-Fettalkoholen, umgesetzt mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, insbesondere
25 C₁₀-C₁₈-Fettalkohole, umgesetzt mit 3 bis 150 Ethylenoxid-einheiten. Weiterhin eignen sich N-Alkyl-substituierte Acrylamide mit linearen, verzweigtkettigen oder carbocyclischen Alkylresten wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid.

35

Ferner eignen sich Styrol, Vinyl- und Allylester von C₁-C₄₀-Carbonsäuren, die linear, verzweigtkettig oder carbocyclisch sein können, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-neononanoat, Vinylneoundekansäure, t-Butyl-benzoësäurevinylester,
40 Alkylvinylether, beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinyl-ether, Butylvinylether, Stearylvinylether.

Acrylamide, wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid und N-Alkyl-substituierte Acrylamide mit linearen, verzweigtkettigen oder carbo-

cyclischen Alkylresten, wobei der Alkylrest die oben für R⁴ angegebenen Bedeutungen besitzen kann.

Als Monomere (c) eignen sich insbesondere C₁- bis C₂₄-, ganz besonders C₁- bis C₁₀-Alkylester der (Meth)acrylsäure, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)-acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und Acrylamide wie N-tert.-Butylacrylamid oder N-tert.-Octylacrylamid.

10 Falls sie polymere Monomere der Gruppe (c) enthalten, so können sie in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, darin enthalten sein.

Geeignete Vernetzer (Monomere (e)) sind zum Beispiel Acrylester, 15 Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

20 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiseitige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 25 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-30 neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pantan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane 35 mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende 40 Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die 45 mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit

Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester 5 einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, 10 Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

15

Ebenso können als Vernetzer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure, verwendet werden.

20

Geeignet sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, 25 z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Meth-30 acrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diamino-35 hexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. 40 Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, bei-45 spielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff

oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

Geeignet sind auch Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid 5 und N,N'-(2,2-)butan und 1,1'-bis-(3,3'-vinylbenzimidazolith-2-on)1,4-butan.

Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolacrylat, Diethylenglykolmethacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether sowie Gemische der Vernetzer.

15 Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Pentaerythrittriallylether Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin 25 umgesetzt worden sind. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan 30 oder Glycerin.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten 40 Verbindungen eingesetzt werden. Der Vernetzer ist vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich. Ist die Löslichkeit des Vernetzers im Reaktionsmedium gering, so kann er in einem Monomeren oder in einer Monomerenmischung gelöst werden oder aber in einem Lösungsmittel gelöst zudosiert werden, das sich mit dem Reaktionsmedium 45 mischt. Besonders bevorzugt sind solche Vernetzer, die in der Monomermischung löslich sind.

Durch den Gehalt an Vernetzer kann die Lösungsviskosität der erfindungsgemäßen Polymere in weitem Maße beeinflusst werden.

Die Vernetzer e) werden für die erfindungsgemäße Anwendung in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,07 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% eingesetzt. Die Gew.-% Menge bezieht sich auf die zur Herstellung des Polymerisats verwendete Gesamtmonomerenmenge a) bis e).

10 Das Salz wird benutzt, um das Polymer bei der Entstehung in einer separaten Phase abzulagern und damit die Gesamtviskosität der wässrigen Dispersion zu reduzieren. Die Polymerisation der wasserlöslichen Monomere ergibt Partikel von wasserlöslichem Polymer, wenn ausreichend für Durchmischung gesorgt ist.

15

Die Auswahl des entsprechenden Salzes hängt von dem zu erzeugenden Polymer und dem eingesetzten Schutzkolloid ab. Die Auswahl von Art und Menge des Salzes sollte so erfolgen, dass das herzustellende Polymer in der Salzlösung unlöslich ist.

20

Die einzusetzenden Salze, die für die Präzipitation des Polymers verwendet werden können, sind ausführlich in WO 98/14405 and WO 00/20470 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

25

Besonders geeignete Salze sind anorganische Salze, bevorzugt kosmotropische wie Chloride, Sulfate, Phosphate oder Hydrogenphosphate von Metallionen oder Ammoniumionen. Typische Vertreter sind Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Natriumchlorid, Kalziumchlorid, Natrium-dihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Kalziumphosphat, Natriumcitrat und Eisensulfat.

Diese Salze können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehr Salzen eingesetzt werden. Oftmals ist eine Mischung mehrerer Salze wirksamer als ein Salz allein, bezogen auf die eingesetzte Menge.

Chaotrope Salze wie Thiocyanate, Perchlorate, Chlorate, Nitrate, 40 Bromide und Iodide können ebenfalls verwendet werden. Typische Vertreter sind Kalziumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Aluminiumnitrat, Natriumthiocyanat und Natriumiodid.

Die Salze werden in einer Menge zugesetzt, die 1 bis 100 %, bevorzugt 10 bis 90 % und besonders bevorzugt 25 bis 75 % der Sättigungsmenge im Reaktionsmedium beträgt.

Unter 100 % Sättigungsmenge im Reaktionsmedium ist diejenige Menge an Salz oder Salzen zu verstehen, die sich in der wässrigen Lösung der eingesetzten Monomere bei der verwendeten Reaktions-temperatur gerade noch lösen ohne zu präzipitieren.

5

Die polymeren wasserlöslichen Schutzkolloide in der erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser Emulsionen sind im allgemeinen gelöst in der wässrige Phase, jedoch kleine Mengen können gefunden werden in der dispergierten Phase. Die Menge des Schutzkolloids 10 in der kontinuierlichen und dispergierten Phase kann bestimmt werden mit bekannten analytischen Methoden, wie Raman Mikroskopie. In Abwesenheit des Schutzkolloids wird keine niederviskose Dispersion gebildet, sondern ein hochviskoses Gel wird erhalten.

15

Die polymeren Schutzkolloide enthalten wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Ester, Amino-, Amido-, Imino-, tert.-Amino- und/oder quarternären Ammoniumgruppen. Beispielhaft für 20 die Schutzkolloide seien genannt: Cellulosederivate, Polyethylen-glykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohol, Stärke und Stärkederivate, Guar Gum und Guar Gumderivate, Dextran, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, 25 Polyvinyl-2-methylimidazolin, sowie Copolymerisate, die neben Kombinationen aus monomeren Bausteinen o.g. Polymerisate beispielsweise folgende Monomereinheiten enthalten können: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze der (Meth)acryl- 30 säure oder (Meth)-acrylamid-Verbindungen.

Bevorzugt werden als neutrale Schutzkolloide Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylen-1,4-ether und Stärke und Stärkederivate eingesetzt. Die 35 Herstellung von Polyalkylenethern ist beispielsweise aus Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 18, S. 616-670, 1982, Wiley Interscience, bekannt. Besonders bevorzugt werden als neutrale Schutzkolloide Polyalkylenether wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Poly- 40 butylen-1,4-ether eingesetzt.

Bevorzugte Schutzkolloide sind Homo- oder Copolymeren der folgenden Monomere:

a) Anionische Monomere:

5 Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylschwefelsäure, Vinylphosphorsäure, Styrolsulfonsäure, Styrolschwefelsäure und Ammonium und Alkalimetallsalze davon. Anionische Reste können auch nach der 10 Reaktion durch Hydrolyse von (Meth)acrylamid oder (Meth)-acrylateinheiten gebildet werden.

b) Kationische Monomere:

Bevorzugt verwendet werden mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, 15 oder MeCl quaternierte Vinylimidazole, Dialkylaminoalkyl-(alk)acrylate, Dialkylaminoalkylacrylamide, Diallylalkyl ammonium und Vinylamin. Die kationische Ladung kann auch durch Nachbehandlung des Polymers beispielsweise durch Quaternisierung (mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat, 20 Diethylsulfat) oder durch Protonierung der Monomere oder durch Hydrolyse, beispielsweise von Vinylformamid zu Vinylamin, erzeugt werden.

c) Neutrale wasserlösliche Monomere:

25 N-Vinylpyridine, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Hydroxy-alkyl(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, VFA, PEG-Acrylate und Methacrylate Derivate, Acrylate and Acrylamide mit einer zusätzlichen Stickstofffunktion wie DMAEMA, N-Vinylcaprolactam.

d) Neutrale hydrophobe Monomere:

Acrylate und Styrole mit niedriger Wasserlöslichkeit, 30 soweit diese schlecht wasserlösliche Einheiten, nicht das resultierende Polymer, insgesamt wasserunlöslich oder wasserunquellbar machen. Beispielsweise seien genannt: Butadien, α -Alkene, Vinylcyclohexan, Vinylhalogenide, Acrylnitril, Alkyl (alk')acrylate oder Aryl(alk)acrylates, bei denen die Alkyl oder Arylgruppe etwa 1 bis 12 C Atome besitzt, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(Meth)-acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Isoalkyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)-acrylat oder aromatische (Meth)acrylate oder Alkyl oder Aryl(alk)acrylamide, bei denen die Alkyl- oder Arylgruppe etwa 1 bis 12 C-Atome trägt, wie Methylmeth(acrylamid), 40 Ethylmeth(acrylamid), Ethylmeth(acrylamid), t-Butyl-meth(acrylamid), Dimethylmeth(acrylamid), Hexylmeth(acrylamid), Ethylhexylmeth(acrylamid), Isoalkylmeth(acrylamid), 45

Cyclohexylmeth(acrylamid), oder aromatische Meth(acrylamide), t-Butyl acrylamid.

Besonders bevorzugt werden als Schutzkolloide neutrale wasserlösliche Polymere verwendet, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylformamid, Polyvinylpyrrolidon, Poly(meth)acrylamid, Polyhydroxylalkyl(meth)acrylat sowie Homo- und Copolymere der Monomere unter c) und d).

10 Besonders bevorzugt werden als Schutzkolloide Polyelektrolyte verwendet, wie beispielsweise Polymerisate, enthaltend Monomerbausteine wie z.B. Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder mit Methylchlorid quaternierte Derivate von N-N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-dimethylamino-15 propyl(meth)acrylat oder N-N-Dimethylaminohydroxypropyl(meth)-acrylat oder N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamide oder sowie Homo- und Copolymere der Monomere unter a) und b), Copolymere der Monomere a) und c), a) und d), b) und c), b) und d).

20 Die Gesamtladung des Polyelektrolyten kann entweder positiv oder negativ sein. Der Polyelektrolyt sollte wasserlöslich sein, auch wenn er aus Monomeren aufgebaut ist, die nicht besonders gut wasserlöslich sind.

25 Die K-Werte der Schutzkolloide liegen in einem Bereich zwischen 10 bis 350, vorzugsweise 20 bis 200 und besonders bevorzugt 35 bis 110. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C 0,1 %ig in 5 Gew.-% Kochsalzlösung gemessen.

30 Diese Schutzkolloide können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehr Schutzkolloide eingesetzt werden.

35 Die Schutzkolloide werden in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion eingesetzt.

Unter Gesamtgewicht der Dispersion versteht man das Gewicht der eingesetzten Monomere des eingesetzten Wassers und der 40 eingesetzten Salze.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können wasserlösliche und wasserunlösliche Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder 45 Ammoniumperoxidisulfate, Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperoxineodecanoat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat,

Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-iso-butyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B.

5 Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfanat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

10

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise Benzoin, Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und Chrom oder insbesondere Eisen, können die Halbwertzeiten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden, so dass beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Bevorzugt werden gut wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

20

Die Polymerisationsreaktion wird mit Hilfe von in Radikale zerfallende Polymerisationsinitiatoren gestartet. Es können sämtliche Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation der Monomeren bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise in 25 Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten Temperaturen Halbwertzeiten von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die Monomeren zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, so verwendet man 30 zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren, die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit haben.

35 Die Polymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt zwischen 30 und 90°C, 40 und 80°C durchgeführt und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von 40 Polymerisationsreglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht der Polymerivate zu regeln. Sofern man besonders niedrigmolekulare Copolymerivate herstellen will, setzt man höhere Mengen an Polymerisationsreglern ein, während man für die Herstellung von hochmolekularen Copolymeraten nur geringe Mengen 45 an Polymerisationsreglern verwendet bzw. in Abwesenheit dieser Stoffe arbeitet. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol,

Thioglykolsäure, N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd. Die Polymerisationsregler werden, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, in einer Menge von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, 5 besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, eingesetzt.

Übliche Verfahrenshilfsmittel wie Komplexierer, Puffer, Geruchsstoffe können gegebenenfalls zugesetzt werden. Viskositätsveränderer wie Glycerol, Methanol, Ethanol, t-Butanol, Glycol, 10 etc. können ebenfalls in der wässrigen Dispersion zugegen sein.

Die Polymerisation wird in einer bevorzugten Ausführungsform als Batchfahrweise durchgeführt. Hierbei ist bevorzugt, den Monomeren (a-c) in der Vorlage vorzulegen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Verfahren als Zulauffahrweise durchgeführt. Dabei werden einzelne oder alle Reaktionsteilnehmer ganz oder teilweise, absatzweise oder kontinuierlich, gemeinsam oder in getrennten Zuläufen zu 20 einer Reaktionsmischung gegeben. Es ist jedoch auch möglich, die Initiator der auf Polymerisationstemperatur erwärmten Vorlage enthaltend die Salze, Schutzkolloide, und Monomere (a) bis (e) zuzudosieren. In einer weiteren Variante werden zu einem Gemisch aus Monomeren (a) und gegebenenfalls Monomeren (b) und (c) 25 und einem Lösemittel der Initiator und der Vernetzer (d) nach Erreichen der Polymerisationstemperatur zugegeben. Man kann auch die Vorlage enthaltend der Salz und Schutzkolloide auf Polymerisationstemperatur erwärmen und Initiator und Monomere (d) in getrennten Zuläufen oder gemeinsam zugeben. Selbstverständlich können auch Initiator, Monomere (d) und Monomere (a) und 30 gegebenenfalls Monomere (b) und (c) zu einer auf Polymerisations-temperatur erwärmten Vorlage enthaltend ein Gemisch aus Salzen und Schutzkolloiden gegeben werden. Vorzugsweise verwendet man ein Gemisch aus Salz und Schutzkolloid in Wasser oder ein Gemisch 35 aus Salz und Schutzkolloid in Wasser und mindestens einem Teil der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) und (c) sowie gegebenenfalls weitere Komponenten als Vorlage.

Die Dispersionen sind üblicherweise milchig weiß und haben 40 eine Viskosität von 100 bis 50000 mPas, bevorzugt von 200 bis 20000 mPas, besonders bevorzugt von 300 bis 15000 mPas.

Die bei der Polymerisation entstandenen Dispersionen können im Anschluss an den Polymerisationsprozess einer physikalischen oder 45 chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die bekannten Verfahren zur Restmonomeren-reduzierung wie z.B. die Nachbehandlung durch Zusatz von Poly-

merisationsinitiatoren oder Mischungen mehrerer Polymerisationsinitiatoren bei geeigneten Temperaturen oder Erhitzen der Polymerisationslösung auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, eine Nachbehandlung der Polymerlösung mittels Wasserdampf oder Strippen mit Stickstoff oder Behandeln der Reaktionsmischung mit oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorptionsverfahren wie die Adsorption von Verunreinigung an ausgewählten Medien wie z.B. Aktivkohle oder eine Ultrafiltration. Es können sich auch die bekannten Aufarbeitungsschritte anschließen, beispielsweise geeignete Trockenverfahren wie Sprüh-, Gefrier- oder Walzentrocknung oder an die Trocknung anschließende Agglomerationsverfahren. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen restmonomerenarmen Dispersionen können auch direkt in den Handel gebracht werden.

15

Die erfindungsgemäßen Polymere können vorteilhaft in kosmetischen Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

20 Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

25 Die erfindungsgemäßen Polymere können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasive-seifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch-, 35 und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln 40 sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmittern, Anti-45 aknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajal-stiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthalteotionen vor.

5

In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymere besondere Wirkungen entfalten. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch 10 als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen 15 Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in 20 einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln noch in der 25 Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöl, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, 30 pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser 35 und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoff- atomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

40 Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoff- atomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, 45 Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C₆-C₃₀-Fettsäuren, Waschester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes

Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind ver-
5 netzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginat oder Tylosen, Carboxymethyl-
cellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole,
Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinyl-
pyrrolidon.

10

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

15 Als herkömmliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymeren 20 von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymeren aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymeren aus Ethylacrylat und 25 Methacrylsäure (z.B. Luvimer® MAE), Copolymeren aus N-tert. Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydrid-copolymeren, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Poly- 30 siloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM), Copolymeren von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z.B. C₄-C₃₀-Alkylester der Meth(acrylsäure), C₄-C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkyl-vinylether und Hyaluronsäure.

35

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymeren aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon/ 40 Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymeren aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymeren (Polyquaternium-7) und Chitosan.

45

Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von 10 Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

Die erfindungsgemäßen Copolymerivate werden in kosmetischen 15 Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von Emulsionen, bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen, vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

25 Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymer 30 übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

35 Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

40 So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und die wässrige Phase etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicherweise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter:

C₁₂-C₁₈-Sorbitan-Fettsäureestern; Ester von Hydroxystearinsäure und C₁₂-C₃₀-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und Glyzerin oder Polyglyzerin; Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglykolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten C₁₂-C₂₀-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxyethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolinalkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karitéöl, Hoplostethusöl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselinöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse verwenden, wie z.B. Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzien zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die

gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingredienzien vorher gelöst hat; man röhrt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger geröhrt wird.

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

15

- Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylen-glycolmonoethyl-ether;
- 20 - übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

25

Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:

30

- Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, beispielhaft Isopropyl-myristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat; außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;

40

- verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und -wachse;

- Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethyl-polysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;

45

- Dialkylether;

- Mineralöle und Mineralwachse;
- Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter C₈-C₂₄-Alkancarbonsäuren; sie können 5 ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in 10 Betracht.

Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem 15 Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch zur Verwendung 20 in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten

Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen 25 Polymeren üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöl, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, 30 amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

35 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylsethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und 40 Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten, im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-5 dodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, 10 Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

15 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die 20 Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mol auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fett- säureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

25 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

30 Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyl-diallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose- derivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethyl- ammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem 35 N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

40 Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

45 Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haar-

sprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haar-emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauer-wellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je 5 nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-) Spray, (Aerosol-) Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten 10 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 15 c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

20 Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-25 aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoteric oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöl, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-30 hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feucht-haltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

35 Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

40 Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymeren von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder 45 wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luvistet® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymeren aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer®

100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP/National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianzr LT-120 (ISP/Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylate-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloyl ethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnidrez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure) in Ethanol), Amphomer HC (National Starch; Acrylat/Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/Hydroxyesteracrylate-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyl-trimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Als weitere Haarkosmetik-Polymeren sind auch neutrale Polymeren geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymeren aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymeren mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulose-derivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

10

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 30 c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittels
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

35 Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

40

45

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosol-
haarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- 5 b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittel
- 10 d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise ein-
15 gesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren
können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphotisch
sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind

20 Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylen-
glycolcetylather; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fett-
säuren, Alkylpolyglycoside.

25 Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimethyl-2-
hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid,
Cetyltrimmoniumbromid, Cocotrimoniummethsulfat, Quaternium-1
bis x (INCI).

30 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden
aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkyl-
sulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-
succinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate,
Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate,
35 Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkali-
metallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie
Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate,
Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen
1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt
40 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- 5 b) 60 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Gelbildners
- 10 d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxy-15 propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl 20 Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (und) PPG-1 Trideceth-6, Poly-25 quaternium-7, Polyquaternium-44.

25 Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser
- 35 c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- 40 d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoysarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylether-5 carboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 10 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-dodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, 20 Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat 25 eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear 30 oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mol auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

35 Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

40 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, 45 Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat

(Luviquat® PQ 11), Copolymeren aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymeren (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der Erfindung.

15

A Herstellung der Polymere

Beispiel 1: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP und Quat-311 in Gegenwart von einer Mischung aus Na₂SO₄ 20 und NaCl

Natriumsulfat (50 g) und Natriumchlorid (30 g), Vinylpyrrolidon (128 g), Quat-311 (64 g, 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,35 g Butandiol diacrylat wurden in Wasser (347 g) gelöst. Als 25 Schutzkolloid wurden 63 g Poly(vinylamin-co-acrylsäure = 3:7) (25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (2,2'-Azobis (2-amidino-propane) dihydrochloride: V-50; 0,48 g) wurde anschließend zugegeben und das 30 Reaktionsgemisch auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt 35 und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von 1650 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhielt man eine klare Lösung von 8000 mPas.

40

45

Beispiel 2: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP und QVI in Gegenwart von Na_2SO_4

Natriumsulfat (77 g), Vinylpyrrolidon (128 g), quaternisiertes 5 Vinylimidazolium (64 g, 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,48 g Triallylamin wurden in Wasser (347 g) gelöst. Als Schutzkolloid wurden 63 g Poly(vinylamin-co-acrylsäure) = 1:9) (25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion 10 wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g) wurde anschließend zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g) zugegeben und die 15 Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von 1100 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhält man eine klare Lösung von 11500 mPas.

20

Beispiel 3: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP und QVI in Gegenwart von einer Mischung aus Na_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

25 Natriumsulfat (65 g) und Ammoniumsulfat (30 g), Vinylpyrrolidon (128 g), quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 45 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,25 g Triallylamin wurden in Wasser (347 g) gelöst. Als Schutzkolloid wurden 63 g Polyacrylsäure (Sokalan HP80 25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 30 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-44; 0,48 g) wurde anschließend zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 35 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von <1000 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion 40 mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhält man eine klare Lösung von 4500 mPas.

Beispiel 4 (Vergleichsversuch zu Beispiel 2):
Lösungspolymerisation von VP und QVI

Vinylpyrrolidon (128 g), Quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 5 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,75 g Triallylamin wurden in Wasser (347 g) gelöst. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g in 200 g Wasser) wurde anschließend zugegeben und das 10 Reaktionsgemisch auf 65°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g in 250 g Wasser) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. 15 Nach der Polymerisation wurden 800 g Wasser zugegeben, um die Konzentration auf 6,5 Gew.-% einzustellen. Man erhielt eine klare Lösung mit 6,5 % Polymergehalt und einer Viskosität von 6050 mPas.

20 Beispiel 5 (Vergleichsversuch zu Beispiel 3):
Lösungspolymerisation von VP und QVI

Natriumsulfat (77 g), Vinylpyrrolidon (128 g), quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 45 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,25 g 25 Triallylamin wurden in Wasser (500 g) gelöst. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g in 100 g Wasser) wurde anschließend zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 65°C unter 30 Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g in 100 g Wasser) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine klare Lösung mit 22,8 % 35 Polymergehalt und einer Viskosität von >16500 mPas. Das Polymer enthielt große Mengen unlöslicher fester Partikel und nach Verdünnung der Lösung mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhielt man eine Lösung von 1100 mPas mit festen unlöslichen Partikeln.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Experimente 1 bis 6

Bei- spiel	Tei Quel. Viskosität (mPas/wt.-%)	Lösungsviskosität (mPas/6,5 wt.-%)	Aussehen Lösung
5	1 1650 / 23 / Emulsion	8000 / Lösung	Klar / keine Struktur
	2 1100 / 23 / Emulsion	11500 / Lösung	Klar / keine Struktur
	3 < 500 / 23 / Emulsion	4500 / Lösung	Klar / keine Struktur
10	4 950 / 6,5 / Lösung	950 / Lösung	Klar / leichte Struktur
	5 16400 / 23 / Lösung	1100 / Lösung	Klar / Struktur

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere haben als wässrige Lösungen bei 6,5 Gew.-% höhere Lösungsviskositäten (Vergleich Beispiel 1 bis 3 und Beispiel 4 bis 5).

15 Die Polymerisate sind als Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt (23 Gew.-%) und niedriger Viskosität herstellbar. Das 23 Gew.-% Lösungspolymerisat ist schlecht pumpbar und hat viele Gelpartikeln, jedoch als Dispersion lässt es sich gut 20 händeln (Vergleich Beispiel 3 und Beispiel 5).

Die polymeren Lösungen bei 6,5 Gew.-% zeigen als Lösungspolymerisat eine Fließstruktur, die erzeugt wird durch die Gelpartikel, jedoch die Lösungen der erfindungsgemäßen Dispersionen 25 zeigen kein Struktur.

B Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als Konditionierungsmittel

30 Zur anwendungstechnischen Untersuchung wurden die Polymere in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nachfolgender Zusammensetzung eingesetzt:

40,0 % Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28 %; Cognis)

35 10,0 % Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30 %; Goldschmidt)

0,5 % Polymerisat (Feststoffgehalt) ad 100 % Wasser

40

45

i) Bestimmung der Kämmbarkeit

Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nass- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der 5 Behandlung mit Konditioniermitteln. Alle Messungen wurden im Klimaraum bei 65 % relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

Verwendete Geräte

10 Nasskämmbarkeit: Frank Zug/Druck-Prüfgerät
Trockenkämmbarkeit: Diastron Kraftmesssystem
Digitalwaage: (Oberschalenwaage)

Haare:

15

a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün
(Bleichung siehe unten)

b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün

20 mit gesplisssten Spitzen

Folgende Prüfungen wurden durchgeführt:

- Nasskämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen, 25 gebleichten Haaren
- Trockenkämmbarkeit nach Shampooanwendung an asiatischen Haaren

30 Vorbehandlung / Reinigung der Haare:

Vor der Erstbenutzung wurden die asiatischen Haartressen in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol / Isopropanol / Aceton / Wasser 1:1:1:1) gereinigt, bis die Haare im trockenen Zustand sauber 35 (d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend wurden die Haare mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

Die europäischen Haare wurden danach mit einer Bleichpaste (7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciuncarbonat, 0,50 g Aerosil 40 200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30 %ig), 9,80 g vollentsalztes Wasser) behandelt. Die Haartressen wurden in die Bleichpaste vollständig eingetaucht, so dass eine umfangreiche Benetzung der gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend wurden die Tressen zwischen den Fingern abgestreift, um die 45 überschüssige Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit des somit verbleibenden Bleichmittels auf dem Haar wird dem Grad der benötigten Schädigung angepasst, beträgt in der Regel 15 bis

30 Minuten, kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach wurden die gebleichten Haartressen unter fließendem Leitungswasser gründlich (2 Minuten) gespült und mit Natrium-laurylethersulfat gewaschen. Anschließend wurden die Haare wegen 5 der sogenannten schleichenden Bleiche kurz in einer wässrigen, sauren Lösung (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nachgespült.

Anwendungen:

10

Die Haartresse wird 1 Minute in die zu testende Tensid-formulierung getaucht, 1 Minute shampooniert und anschließend 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

15 I) Nasskämmbarkeit

Bestimmung Blindwert Nasskämmbarkeit: Die gewaschenen Haare wurden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung wurden sie zweimal mit Texapon NSO insgesamt 1 Minute shampooniert und 20 1 Minute ausgespült, damit sie definiert nass, d.h. gequollen sind. Vor Beginn der Messung wurde die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wurde die Tresse an der Halterung fixiert 25 und mit der feinzinkigen Seite des Kammes in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm erfolgte bei jeder Messung gleichmäßig und spannungs-frei. Die Messung wurde gestartet und mittels Software (EGRANUDO-Programm, Fa. Frank) ausgewertet. Die Einzelmessung wurde 5- bis 30 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wurde notiert.

Bestimmung Messwert Nasskämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes wurden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt. Die Messung der Kämmkraft erfolgt analog der Blindwertbestimmung.

Auswertung:

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [%]} = 100 - (\text{Messwert} * 100/\text{Blindwert})$$

40

II) Trockenkämmbarkeit

Bestimmung Blindwert Trockenkämmbarkeit: Die gewaschenen Haare wurden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor Beginn der Messung 45 wurde die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wurde

41

die Tresse an der Halterung fixiert und in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm erfolgte bei jeder Messung gleichmäßig und spannungsfrei. Die Messung wurde gestartet und mittels Software (mtt-win, 5 Fa. DIASTRON) ausgewertet. Die Einzelmessung wurde 5- bis 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wurde zusammen mit der Standardabweichung notiert.

Bestimmung Messwert Trockenkämmbarkeit: Nach der Bestimmung 10 des Blindwertes wurden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht getrocknet. Die Messung der Kämmkraft erfolgte analog der Blindwertbestimmung. Auswertung:

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [%]} = 100 - (\text{Messwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

15

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Anwendungstechnische Prüfungen mit dem oben genannten Testshampoo

20

Shampoo Beispiel Nr	Herstell- beispiel Nr	Kämmkraft Abnahme nass (Note / %)	Kämmkraft Abnahme Trocken (Note / %)	Aussehen Shampoo Lösung
25 6	1	1-2 / 53	1-2 / 85	Klar
7	2	1-2 / 56	1-2 / 79	Klar
8	3	1-2 / 48	1- / 88	Klar
9	4	2+ / 18	2 / 48	Klar
30 10	5	2+ / 29	2-3 / 45	Klar

Die Beispiele 6 bis 8 zeigen deutlich die hervorragenden Eigenschaften bei erfindungsgemäßer Verwendung (Beispiele 6 bis 8) gegenüber die bekannter Verfahrensausführung (Beispiel 9 bis 10).

35 Im Vergleich dazu liefern Polymere, die nicht in Gegenwart von Salz hergestellt werden, keine guten anwendungstechnischen Eigenschaften. Polymere, die als Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisate in Gegenwart von Salz hergestellt werden, zeigen sehr gute anwendungstechnischen Eigenschaften.

40

Eine weiterer Vorzug ist, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymeren auch klare Formulierungen möglich sind.

45

Beispiel 11: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP, VFA, und QVI in Gegenwart von Na_2SO_4

Natriumsulfat (77 g), Vinylpyrrolidon (80 g), Vinylformamide 5 (48 g), quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,6 g Triallylamin wurden in Wasser (347 g) gelöst. Als Schutzkolloid wurden 63 g Poly(vinylamin-co-acrylsäure) = 1:9) (25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die 10 erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g) wurde anschließend zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 15 (0,96 g) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von 2300 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhielt man eine klare Lösung von 7500 mPas.

20

Beispiel 12: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP, VCap, und QVI in Gegenwart von Na_2SO_4

Natriumsulfat (77 g), Vinylpyrrolidon (88 g), Vinylcaprolactam 25 (40 g), quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,6 g Triallylamin wurden in Wasser (297 g) gelöst. Als Schutzkolloid wurden 63 g Poly(vinylamin-co-acrylsäure) = 1:9) (25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die 30 erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült. Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g in 50 ml Wasser) wurde anschließend in 3 Stunden zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 65°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, 35 wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von 2300 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhielt man 40 eine klare Lösung von 7500 mPas.

Beispiel 13: Wasser-in-Wasser Emulsionspolymerisation von VP, VCap, und QVI in Gegenwart von NaCl und Na_2SO_4

45 Natriumsulfat (60 g), NatriumChlorid (20 g), Vinylpyrrolidon (128 g), quaternisiertes Vinylimidazolium (64 g, 50 Gew.-% Lösung in Wasser) und 0,6 g Triallylamin wurden in Wasser (347 g) ge-

löst. Als Schutzkolloid wurden 63 g Poly(vinylamin-co-acrylsäure) = 1:9) (25 Gew.-% Lösung in Wasser) zugefügt. Der pH wurde mit 50 % Schwefelsäure auf einen Wert von 6,75 eingestellt und die erhaltene Emulsion wurde ca. 10 Minuten mit Stickstoff gespült.

5 Der Radikalstarter (V-50; 0,48 g) wurde anschließend zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt worden war, wurde eine zweite Portion V-50 (0,96 g) zugegeben und die Mischung weitere 3 Stunden bei 70°C

10 gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine weiße Suspension mit 23 % Polymergehalt und einer Viskosität von 2300 mPas. Nach Verdünnung der Emulsion mit Wasser auf 6,5 Gew.-% erhielt man eine klare Lösung von 7500 mPas.

15 Beispiel 14: Klares Conditioner Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
15,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbetaein
20 10,00	Amphotensid GB 2009	inatrium Cocoamphodiacetat
5,00	Cremophor PS 20	Polysorbat 20
5,00	Plantacare 2000	Decylglucosid
3,00	Stepan PEG 6000 DS	PEG-150 Distearat
q.s.	Parfum	
25 q.s.	Konservierungsmittel	
q.s.	Zitronensäure	
0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
2,00	Rewopal LA 3	Laureth-3
ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

30

Beispiel 15: Conditioner Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
35 30,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
6,00	Dehyton G	atrium Cocoamphoacetat
6,00	Dehyton K	ocamidopropylbetaein
3,00	Euperlan PK 771	atrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10

40

0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
2,00	Dimethicone	
q.s.	Parfum	
q.s.	Konservierungsmittel	
45 q.s.	Zitronensäure	
1,00	Natriumchlorid	
ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 16: Conditioner Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
5	30,00 Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
	6,00 Dehyton G	Natrium Cocoamphoacetat
	6,00 Dehyton K	Cocamidopropylbetaein
	3,00 Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
10		Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2
	0,1-1,0	Amidodimethicone
	2,00	Parfum
	q.s.	Konservierungsmittel
15	q.s.	Zitronensäure
	1,00	Natriumchlorid
	ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.

Beispiel 17: Conditioner Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
20		
40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
10,00	Dehyton K	Cocamidopropylbetaein
25	3,00 Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
		Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2
	0,1-1,0	Dow Corning 3052
30	q.s.	Parfum
	q.s.	Konservierungsmittel
	q.s.	Zitronensäure
	2,00	Cocamido DEA
	ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.

35

40

45

Beispiel 18: Conditioner Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
5	30,00 Texapon NSO	Natrium Laurethsulfate
	6,00 Dehyton G	Sodium Cocoamphoacetat
	6,00 Dehyton K	Cocamidopropylbетain
	3,00 Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid
10		MEA, Laureth-10
	0,1-1,0 Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2	
	2,00 Dimethicone	
	q.s. Parfum	
	q.s. Konservierungsmittel	
15	q.s. Zitronensäure	
	2,00 Cocamido DEA	
	ad 100 Wasser demineralisiert Aqua dem.	

Beispiel 19: Anti-Dandruff Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
10,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbетain
25	10,00 Rewopol SB FA 30	Dinatrium Laurethsulfosuccinat
	2,50 Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid
		MEA, Laureth-10
	0,1-1,0 Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3	
30	0,50 Crinipan AD	Climbazol
	q.s. Parfum	
	q.s. Konservierungsmittel	
	q.s. Zitronensäure	
	0,50 Natrium Chlorid	
35	ad 100 Wasser demineralisiert Aqua dem.	

Beispiel 20: Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
5	25,00	Sodium Laurethsulfat	
	5,00	Cocamidopropylbetaein	
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
10	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3	
	2,0	Cocamido DEA	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.	

15

Beispiel 21: Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
20	20,00	Ammonium Laurethsulfat	
	15,00	Ammonium Laurylsulfate	
	5,00	Cocamidopropylbetaein	
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
25	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	0,50	Natrium Chlorid	
30	ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.	

Beispiel 22: Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
35	20,00	Natrium Laurethsulfat	
	15,00	Natrium Laurylsulfat	
	5,00	Cocamidopropylbetaein	
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
40	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
45	0,50	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.	

Beispiel 23: Klares Douche Gel

%	Inhaltsstoff	INCI
5 40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
5,00	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
5,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbetaein
0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2	
1,00	D-Panthenol USP	Panthenol
10 q.s.	Parfum	
q.s.	Konservierungsmittel	
q.s.	Zitronensäure	
2,00	Natrium Chlorid	
ad 100	Wasser demineralisiert Aqua dem.	

15

Beispiel 24: Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
20 12,00	Texapon N 70	Natrium Laurethsulfat
1,50	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
2,50	Dehyton PK 45	Cocamidopropylbetaein
5,00	Lamesoft PO 65	Coco-Glucosid Glyceryloleat
2,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
25		
0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
q.s.	Konservierungsmittel	
q.s.	Sicovit Sunset	Sunset Yellow C.I. 15 985
30	Yellow 85 E 110	
q.s.	Parfum	
1,00	Natrium Chlorid	
ad 100	Wasser demineralisiert	

35

40

45

Beispiel 25: Shampoo

%	Inhaltsstoff	INCI
5 12,00	Texapon N 70	Natrium Laurethsulfat
1,50	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
2,50	Dehyton PK 45	Cocamidopropylbetaein
5,00	Lamesoft PO 65	Coco-Glucosid Glyceryloleat
2,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
10		
0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
q.s.	Konservierungsmittel	
q.s.	Sicovit Sunset	Sunset Yellow C.I. 15 985 Yellow 85 E 110
15		
q.s.	Parfum	
1,00	Natrium Chlorid	
ad 100	Wasser demineralisiert	
20		
25		
30		
35		
40		
45		

Patentansprüche

1. Verwendung von vernetzten kationischen Polymerisaten,
5 herstellbar durch Polymerisation von

a) 1 bis 99,9 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des
-Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens
10 eines kationischen oder kationogenen vinylgruppenhaltigen
Monomers ausgewählt aus der Gruppe der N-Vinylimidazole,
Diallylamine, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide und
Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide und Dialkylamino-
alkyl(meth)acrylate,

15 b) 0 bis 99 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des
Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens
eines von (a) verschiedenen neutralen oder basischen
wasserlöslichen Monomers,

20 c) 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des
Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens
einer ungesättigten Säure oder eines ungesättigten
Anhydrids,

25 d) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von (a), (b) oder (c)
verschiedenen radikalisch copolymerisierbaren Monomers;
und

30 e) 0,05 bis 10 Gew.-% bezogen auf die zur Herstellung des
Polymerisates verwendete Gesamtmonomerenmenge wenigstens
eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens
zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppel-
bindungen,

35 wobei die Mengen a) bis e) so gewählt werden, dass das ent-
stehende Polymerisat ggf. nach Quaternisierung oder Proto-
nierung eine positive Gesamtladung besitzt,
in Wasser in Gegenwart von

40 f) 1 bis 100 Gew.-% der Sättigungsmenge im Reaktionsmedium
eines oder mehrerer organischer oder anorganischer Salze,
und

g) 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion wenigstens eines wasserlöslichen Schutzkolloids mit einer zu a) bis e) unterschiedlichen Zusammensetzung, und

5

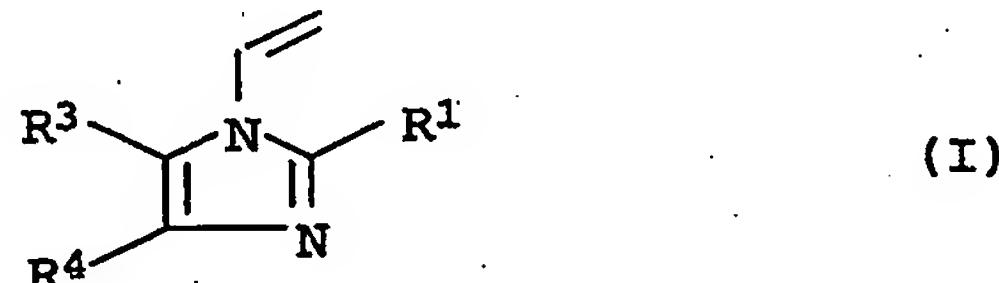
anschließende zumindest teilweise Quarternisierung für den Fall, dass das Monomer (a) nicht quarternisiert ist, in der Kosmetik.

10

2. Verwendung nach Anspruch 1 in der Haarkosmetik.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als radikalisch polymerisierbares vinylgruppenhaltiges 15 kationisches Monomer wenigstens ein N-Vinylimidazol-Derivat der allgemeinen Formel (I),

20



20

worin die Reste R¹ bis R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen, verwendet wird.

25

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass als radikalisch polymerisierbares vinylgruppenhaltiges kationisches Monomer wenigstens ein Diallylamin-Derivat 30 der allgemeinen Formel (II),

35

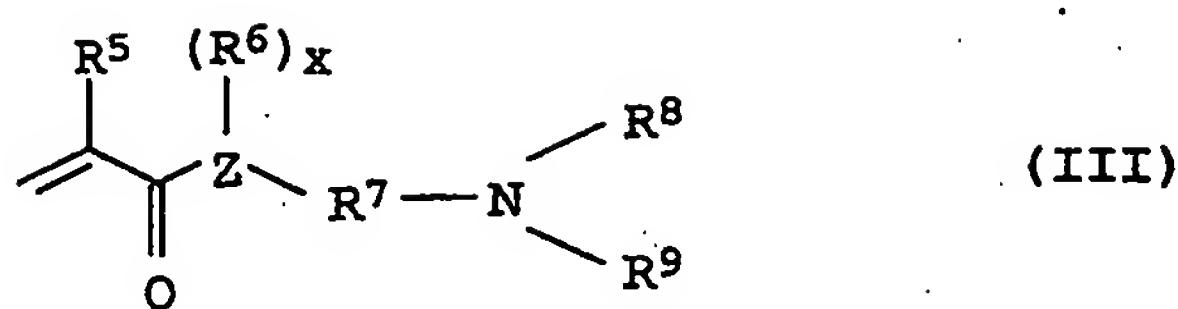


worin der Rest R⁴ für C₁-C₂₄-Alkyl steht, verwendet wird.

40 5.

Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als radikalisch polymerisierbares vinylgruppenhaltiges kationisches Monomer wenigstens ein Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamid und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (III),

45



5

worin R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen, Z ein Stickstoffatom mit $x=1$ oder ein Sauerstoffatom mit $x=0$ bedeutet, R^7 für einen linearen oder verzweigten C_1-C_{24} -Alkylenrest steht, und R^8 und R^9 unabhängig voneinander für einen C_1-C_{24} -Alkylenrest stehen.

6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei als Monomer (b) wenigstens ein N-Vinylactam verwendet wird.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 03/09596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 - A61K7/48 - C08F2/10 - C08F2/20 - C08F226/10 -
C08F226/06 / C08F226/04 / C08F220/34 - C08F220/60 - C08F8/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 34796 A (COCHIN DIDIER ;HUND RENE (FR); SNF S A (FR)) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application claims 1,6-12 page 4, line 17 -page 5, line 3 ---	1,2,4-7
A	WO 02 46275 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;SCHROERS OTTO (DE); FISCHER ULRICH (DE)) 13 June 2002 (2002-06-13) the whole document ---	1,5,7
A	WO 01 85110 A (BASF AG ;HOESSEL PETER (DE); DIEING REINHOLD (DE)) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document ---	1-7 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 2003

Date of mailing of the international search report

12/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/EP 03/09596

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/016189 A1 (MC MULLEN ROGER L ET AL) 23 August 2001 (2001-08-23) the whole document —	1,3,5-7
A	DE 197 31 907 A (BASF AG) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application the whole document —	1-3,6,7
A	EP 1 064 924 A (BASF AG) 3 January 2001 (2001-01-03) cited in the application the whole document —	1,3,4,6, 7
A	EP 0 893 117 A (BASF AG) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application the whole document —	1-3,6,7
A	WO 98 31748 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;GHAFOOR MARK SIRFARAZ (GB); JOHNSON IAN MICHA) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application the whole document —	1,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Interna Application No
 PCT/EP 03/09596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0234796	A 02-05-2002	FR 2815635 A1		26-04-2002
		AU 1408602 A		06-05-2002
		WO 0234796 A1		02-05-2002
WO 0246275	A 13-06-2002	DE 10061483 A1		13-06-2002
		AU 2958502 A		18-06-2002
		BR 0116006 A		21-10-2003
		CA 2427713 A1		13-06-2002
		WO 0246275 A1		13-06-2002
		EP 1353975 A1		22-10-2003
		NO 20032617 A		10-06-2003
WO 0185110	A 15-11-2001	DE 10023245 A1		15-11-2001
		AU 6388601 A		20-11-2001
		BR 0110758 A		06-05-2003
		CA 2408104 A1		15-11-2001
		CN 1429095 T		09-07-2003
		CZ 20023653 A3		18-06-2003
		WO 0185110 A1		15-11-2001
		EP 1280498 A1		05-02-2003
		HU 0301959 A2		29-09-2003
		JP 2003532660 T		05-11-2003
		NO 20025404 A		11-11-2002
		US 2003175233 A1		18-09-2003
US 2001016189	A1 23-08-2001	AU 5002300 A		30-01-2001
		WO 0103658 A1		18-01-2001
DE 19731907	A 28-01-1999	DE 19731907 A1		28-01-1999
		EP 0913143 A2		06-05-1999
		JP 11079954 A		23-03-1999
EP 1064924	A 03-01-2001	DE 19929758 A1		04-01-2001
		BR 0002906 A		30-01-2001
		CN 1282571 A ,B		07-02-2001
		EP 1064924 A2		03-01-2001
		JP 2001055321 A		27-02-2001
EP 0893117	A 27-01-1999	DE 19731764 A1		28-01-1999
		CN 1209991 A		10-03-1999
		EP 0893117 A2		27-01-1999
		JP 11079957 A		23-03-1999
WO 9831748	A 23-07-1998	AT 252617 T		15-11-2003
		AU 730750 B2		15-03-2001
		AU 5672298 A		07-08-1998
		AU 730638 B2		08-03-2001
		AU 5672498 A		07-08-1998
		BR 9807489 A		21-03-2000
		BR 9807496 A		21-03-2000
		CN 1125853 B		29-10-2003
		DE 69819133 D1		27-11-2003
		EP 0953013 A1		03-11-1999
		EP 0953014 A1		03-11-1999
		WO 9831748 A1		23-07-1998
		WO 9831749 A1		23-07-1998
		JP 2001508826 T		03-07-2001
		JP 2001508827 T		03-07-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Intem: pplication No

PCT/EP 03/09596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9831748	A	NO 993371 A	08-07-1999
		NO 993408 A	09-07-1999
		NZ 336615 A	23-02-2001
		NZ 336616 A	23-02-2001
		RU 2203914 C2	10-05-2003
		RU 2205847 C2	10-06-2003
		TW 498081 B	11-08-2002
		TW 446713 B	21-07-2001
		US 6001920 A	14-12-1999
		US 6031037 A	29-02-2000
		ZA 9800445 A	20-01-1999
		ZA 9800446 A	20-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen
PCT/EP 03/09596

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/06	A61K7/48	C08F2/10	C08F2/20	C08F226/10
C08F226/06	C08F226/04	C08F220/34	C08F220/60	C08F8/44

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 34796 A (COCHIN DIDIER ; HUND RENE (FR); SNF S A (FR)) 2. Mai 2002 (2002-05-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6-12 Seite 4, Zeile 17 -Seite 5, Zeile 3	1,2,4-7
A	WO 02 46275 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ; SCHROERS OTTO (DE); FISCHER ULRICH (DE)) 13. Juni 2002 (2002-06-13) das ganze Dokument	1,5,7
A	WO 01 85110 A (BASF AG ; HOESSEL PETER (DE); DIEING REINHOLD (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) das ganze Dokument	1-7
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besondaren Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. Dezember 2003

12/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 91 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna Aktenzeichen
PCT/EP 03/09596

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2001/016189 A1 (MC MULLEN ROGER L ET AL) 23. August 2001 (2001-08-23) das ganze Dokument	1,3,5-7
A	DE 197 31 907 A (BASF AG) 28. Januar 1999 (1999-01-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3,6,7
A	EP 1 064 924 A (BASF AG) 3. Januar 2001 (2001-01-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,3,4,6, 7
A	EP 0 893 117 A (BASF AG) 27. Januar 1999 (1999-01-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3,6,7
A	WO 98 31748 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;GHAFOOR MARK SIRFARAZ (GB); JOHNSON IAN MICHA) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,4-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Intern: Aktenzeichen
PCT/EP 03/09596

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0234796	A	02-05-2002	FR AU WO	2815635 A1 1408602 A 0234796 A1	26-04-2002 06-05-2002 02-05-2002
WO 0246275	A	13-06-2002	DE AU BR CA WO EP NO	10061483 A1 2958502 A 0116006 A 2427713 A1 0246275 A1 1353975 A1 20032617 A	13-06-2002 18-06-2002 21-10-2003 13-06-2002 13-06-2002 22-10-2003 10-06-2003
WO 0185110	A	15-11-2001	DE AU BR CA CN CZ WO EP HU JP NO US	10023245 A1 6388601 A 0110758 A 2408104 A1 1429095 T 20023653 A3 0185110 A1 1280498 A1 0301959 A2 2003532660 T 20025404 A 2003175233 A1	15-11-2001 20-11-2001 06-05-2003 15-11-2001 09-07-2003 18-06-2003 15-11-2001 05-02-2003 29-09-2003 05-11-2003 11-11-2002 18-09-2003
US 2001016189	A1	23-08-2001	AU WO	5002300 A 0103658 A1	30-01-2001 18-01-2001
DE 19731907	A	28-01-1999	DE EP JP	19731907 A1 0913143 A2 11079954 A	28-01-1999 06-05-1999 23-03-1999
EP 1064924	A	03-01-2001	DE BR CN EP JP	19929758 A1 0002906 A 1282571 A , B 1064924 A2 2001055321 A	04-01-2001 30-01-2001 07-02-2001 03-01-2001 27-02-2001
EP 0893117	A	27-01-1999	DE CN EP JP	19731764 A1 1209991 A 0893117 A2 11079957 A	28-01-1999 10-03-1999 27-01-1999 23-03-1999
WO 9831748	A	23-07-1998	AT AU AU AU BR BR CN DE EP EP WO WO JP JP	252617 T 730750 B2 5672298 A 730638 B2 5672498 A 9807489 A 9807496 A 1125853 B 69819133 D1 0953013 A1 0953014 A1 9831748 A1 9831749 A1 2001508826 T 2001508827 T	15-11-2003 15-03-2001 07-08-1998 08-03-2001 07-08-1998 21-03-2000 21-03-2000 29-10-2003 27-11-2003 03-11-1999 03-11-1999 23-07-1998 23-07-1998 03-07-2001 03-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internat
 Aktenzeichen
PCT/EP 03/09596

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9831748	A	NO	993371 A 08-07-1999
		NO	993408 A 09-07-1999
		NZ	336615 A 23-02-2001
		NZ	336616 A 23-02-2001
		RU	2203914 C2 10-05-2003
		RU	2205847 C2 10-06-2003
		TW	498081 B 11-08-2002
		TW	446713 B 21-07-2001
		US	6001920 A 14-12-1999
		US	6031037 A 29-02-2000
		ZA	9800445 A 20-01-1999
		ZA	9800446 A 20-01-1999